

**СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИДЕНТИФИКАЦИИ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ
ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА**

И.С. Бондарчук

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ivanich_91@mail.ru**STATISTICAL APPROACH TO THE IDENTIFICATION PARAMETERS REACTIONS
OF HETEROGENEOUS CATALYSIS**

I.S. Bondarchuk

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Sci. I.A. Kurzina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave. 36, 634050

E-mail: ivanich_91@mail.ru

Abstract. *New approach for identifying of the kinetic-thermodynamic parameters for heterogeneous catalysis tasks is discussed. This approach allows one to identify the required parameters of the heterogeneous catalytic reactions in a single-step calculation. The algorithm for solving of the tasks as optimization is considered. Basis of the approach is minimization scatter one of the identified required parameters. Unlike most traditional practice, the proposed approach is focused on the toolkit MS Excel Solver of the standard software MS Office.*

Введение. Химическая кинетика является эффективным инструментом для изучения гетерогенного катализа, а кинетические уравнения составляют один из основных элементов математического описания гетерогенных каталитических реакций. Адсорбция реагирующих молекул – одна из важных стадий каталитического процесса. Конкретный вид выражения для скорости реакции определяется изотермой, которая описывает адсорбцию веществ на поверхности катализатора. Из кинетического уравнения можно получить требуемые кинетико-термодинамические параметры для исследуемого гетерогенно-каталитического процесса. Знание указанных параметров является важным при проектировании, масштабировании и оптимизации каталитических реакторов. Они также играют определяющую роль при выборе оптимального режима протекания реакции в промышленности [1].

В гетерогенном катализе свойство катализатора ускорять реакцию обычно определяют скоростью v выхода продукта в единицу времени, отнесенному к единице массы катализатора [2]. Если в реакции участвуют два газообразных вещества с давлениями p_1 и p_2 , то скорость процесса может быть описана кинетическим уравнением

$$v = k \cdot \frac{p_1^2 \cdot p_2}{\left(\sqrt{p_1} + b_1 \cdot p_1 + b_2 \cdot p_2\right)^2},$$

где k – эффективная константа скорости реакции, b_1 и b_2 – адсорбционные константы.

Задача состоит в идентификации кинетических параметров k , b_1 и b_2 по экспериментальным данным. Традиционный подход к решению данной задачи опирается на линеаризацию выражения для

скорости реакции и графического анализа зависимостей для двух значений опытных данных при различных значениях аргументов. По отрезкам, отсекаемым на оси ординат, определяются значения b_1 и k , а по тангенсу угла наклона прямой находится величина b_2 .

Методика расчета. Предлагаемый подход, являющийся развитием работ [3-5], к решению указанной задачи состоит в подборе таких адсорбционных констант b_1 и b_2 , при которых разброс вычисленной серии значений констант скорости реакции k_i

$$k_i = v_i \cdot \frac{(\sqrt{p_{1i}} + b_1 \cdot p_{1i} + b_2 \cdot p_{2i})^2}{p_{1i} \cdot p_{2i}}$$

стремится к минимуму для всех $i = 1, \dots, N$ экспериментальных значений.

Для практической реализации алгоритма удобным и эффективным инструментом является надстройка «Поиск решения» (Solver) электронного таблиц MS Excel, входящая в стандартный пакет программного обеспечения MS Office. Решение достигается методом обобщенного понижающего градиента варьированием адсорбционных констант b_1 и b_2 с минимизацией целевой функции, представляющей собой коэффициент вариации

$$F(b_1, b_2) = \frac{1}{\bar{k}} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (k_i - \bar{k})^2 \right]^{0,5} \rightarrow \min, \quad \bar{k} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N k_i.$$

В MS Excel коэффициент вариации вычисляются через отношение статистические функций стандартного отклонения и среднего: СТАНДОТКЛОН.Г(<данные>)/СРЗНАЧ(<данные>).

Сравнение традиционного подхода с предлагаемым методом проводилась на данных по реакции гидрирования толуола на катализаторе Pt/SiO₂, приведенных в [2], и представленных на рис. 1 в диапазоне ячеек A4:C11, где $[p]$ = Па, $[v]$ = моль/(ч г[кат.]). Сопоставление результатов вычисления показало различие расчетных значений k – на 11%, b_2 и b_1 в среднем на 5-7% при более высокой точности аппроксимации скорости реакции в два раза полученными решениями.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1				=C4*(КОРЕНЬ(B4)+H\$7*B4+H\$8*A4)^2/B4^2/A4)								
2	исходные данные											
3	p_2	p_1	v	k		=СРЗНАЧ(D4:D11)						
4	2000	60000	0,013	1,539E-09								
5	5000	60000	0,022	1,543E-09		$\bar{k} =$	1,542E-09					
6	7500	60000	0,025	1,543E-09								
7	9000	60000	0,026	1,543E-09		$b_1 =$	9,294E-03	варьируемые				
8	3000	80000	0,02	1,544E-09		$b_2 =$	6,578E-02	переменные				
9	6000	80000	0,029	1,541E-09								
10	9000	80000	0,034	1,541E-09		$F =$	1,067E-03	целевая функция				
11	11000	80000	0,035	1,540E-09								
12						=СТАНДОТКЛОН.Г(D4:D11)/G5						
13												

Рис. 1. Скриншот рабочего листа Microsoft Excel по вычислению параметров реакции гидрирования толуола на катализаторе Pt/SiO₂

Заключение. Таким образом, предложен новый подход к решению задачи идентификации кинетико-термодинамических параметров для реакций гетерогенного катализа. Реализация решения проводится посредством инструментария электронных таблиц MS Excel с помощью надстройки «Поиск решения» (Solver), который имеется практически на всех персональных компьютерах. На примере определения по экспериментальным данным кинетико-термодинамических параметров гетерогенно-каталитических реакций предложен алгоритм и представлены результаты решения поставленной задачи как оптимизационной, когда минимизируется разброс одного из идентифицируемых искомых параметров. В отличие от традиционного предлагаемый подход отличается исключительной простотой реализации вычислений и более высокой (на 11%) точностью идентификации константы скорости реакции.

Работа выполнена в рамках программы поддержки ТГУ по повышению конкурентоспособности ведущих российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учебник для химических специальностей вузов / Под ред. А.Г. Стромберга. – 7-е издание, стереотипное. – М.: Высшая школа, 2009. – 527 с.
2. Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике: учебное пособие; Томский политехнический университет. – 2-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – С. 217-219.
3. Бондарчук С.С., Бондарчук И.С., Курзина И.А., Федорова В.А. Методология решения задач физической химии инструментом Solver MS Excel // Уровневая подготовка специалистов: электронное обучение и открытые образовательные ресурсы: сборник трудов I Всероссийской научно-методической конференции. – Томск: Издательство Томского политехнического университета. – 2014. – С. 178-180.
Режим доступа: http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/25654/1/conference_tpu-2014-C09.pdf
4. Бондарчук И.С., Федорова В.А. Алгоритмы идентификации кинетических параметров простых реакций // Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный ресурс]: труды XI Международной конференции студентов и молодых учёных. – Национальный Исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 2014. – С.556-558.
Режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2014.pdf
5. Бондарчук И.С., Курзина И.А., Бондарчук С.С. Методология решения задач физической химии инструментом Solver MS Excel // Высшее образование сегодня. – 2014. – № 9. – С. 22-24.
Режим доступа: <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000515474>